

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035393

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

G30B 29/30

G02B 1/02

(21)Application number : 09-280466

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD  
NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing : 14.10.1997

(72)Inventor : SATO MASAZUMI  
MAKIO SATOSHI  
FURUKAWA YASUNORI  
KITAMURA KENJI

(30)Priority

Priority number : 09128869 Priority date : 19.05.1997 Priority country : JP

(54) LITHIUM TANTALATE SINGLE CRYSTAL HAVING STOICHIOMETRIC COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND OPTICAL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a lithium tantalate single crystal which has a shorter wavelength at the fundamental absorption edge than a specified value and is transparent over a range including the ultraviolet region and has an enhanced photorefractive effect on an ultraviolet laser without adding any additive and further, excellent light transmission characteristics over a range including the ultraviolet region by specifying the molar fraction of Li<sub>2</sub>O (i.e., Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)).

SOLUTION: This single crystal which has a <280 nm wavelength at the fundamental absorption edge and an Li<sub>2</sub>O molar fraction (i.e., Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)) of 0.495 to 0.50, is produced by performing crystal growth from a melt with a pulling-up method. Since the single crystal has high crystal integrity and shows lesser light scattering, by using this single crystal, a wavelength conversion element having high efficiency and excellent performance over the range from the ultraviolet region to visible short wavelength region, can be obtained. Also, in the lithium tantalate single crystal, a transition metal such as iron or rhodium is added as an impurity to enhance functions with respect to light absorption and diffraction of the single crystal. The lithium tantalate single crystal is grown from a lithium tantalate melt composition that has an Li<sub>2</sub>O molar fraction of 0.40 to 0.60 and further contains potassium added, or from another lithium tantalate melt composition that has an Li<sub>2</sub>O molar fraction of 0.56 to 0.60 and contains no potassium.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 5 3 9 3

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 2 月 9 日

| (51) Int. Cl. ° | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I        | 技術表示箇所 |
|-----------------|------|--------|------------|--------|
| C30B 29/30      |      |        | C30B 29/30 | B      |
| G02B 1/02       |      |        | G02B 1/02  |        |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 8 0 4 6 6

(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 0 月 1 4 日

(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 1 2 8 8 6 9

(32) 優先日 平 9 ( 1 9 9 7 ) 5 月 1 9 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 0 8 3

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(71) 出願人 5 9 1 0 3 0 9 8 3

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地

(72) 発明者 佐藤 正純

埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所

(72) 発明者 牧尾 論

埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所

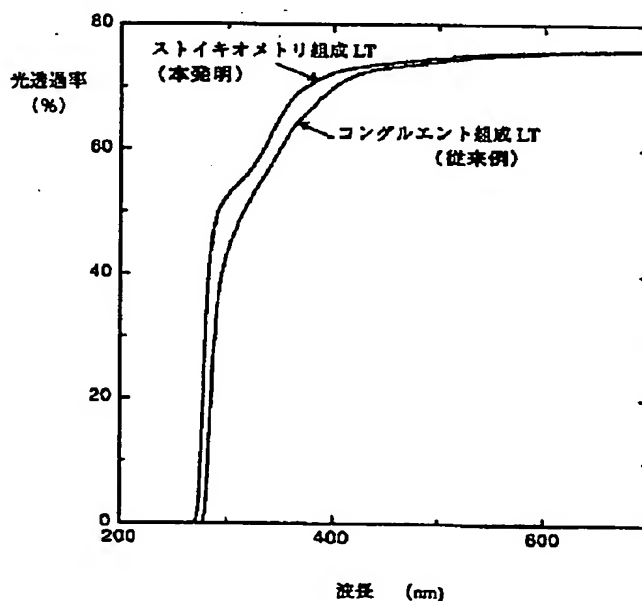
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶、その製造方法及び光素子

(57) 【要約】

【課題】 波長400nm以下の紫外光域まで光透過特性に優れ、かつ紫外から可視光領域でフォトリフラクティブ特性に優れたタンタル酸リチウム単結晶、およびそれを用いた光素子を提供する。

【解決手段】 基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、紫外および可視光領域でフォトリフラクティブ効果の大きいストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶、その製造方法およびそれを用いた光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、かつ添加物を加えないで紫外光レーザーに対してフォトリフラクティブ効果を強めたものであって、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50であることを特徴とするストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶。

【請求項 2】 鉄またはロジウム等の遷移金属を添加して紫外光から可視光域でフォトリフラクティブ効果を増大させたものであって、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50であることを特徴とする請求項1に記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶。

【請求項 3】 タンタル酸リチウム単結晶を製造する工程において、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.40\sim0.60$ に対してカリウム等の溶媒を添加した融液組成、或いは $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.56\sim0.60$ に対してカリウム等の溶媒を添加しない融液組成から、光学的均質性に優れると共に $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成の結晶を1600℃以下の温度で育成することを特徴とするストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

【請求項 4】 レーザー光を用いて単結晶内にホログラム回折格子を書き込み記憶し光回折により読み出す装置において、光学素子として請求項1或いは2のいずれかに記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする光回折用光学素子。

【請求項 5】 紫外から可視域のレーザー光の位相歪を補償するために、請求項1或いは2のいずれかに記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする位相共役鏡用光学素子。

【請求項 6】 レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二高調波を発生するSHG用光学素子において、請求項1或いは2のいずれかに記載の基礎吸収端が280nmより短く紫外から可視光域での光透過特性を有するストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とするSHG用光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光を利用した光計測制御、光情報処理、光加工技術、光フィルター等々の分野で利用するタンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) (以下LTと略記する) 単結晶に関するものである。より詳しくは、紫外光域まで透過性が高くかつ優れたフォトリフラクティブ効果による光回折機能を持つことを特徴とするLT単結晶、その製造方法およびLT単結晶を用いた回折効率が高く応答速度に優れた三次元ホログラム光記録や位相共役鏡、及び紫外光域まで発生可能な高効率SHG用光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 LT単結晶は融点約1650℃、キュリー温度約600℃の強誘電体結晶で、通常、若干の酸素を含む還元雰囲気中でイリジウムるつぼ内で溶かした融液からチヨクラスキー法により育成されている。LT単結晶の詳細な相図は報告されていないが、LN単結晶と同様にストイキオメトリ組成(化学量論組成)とcongルエント組成(一致溶解組成)は一致しないことは良く知られている。congルエント組成のみが融液組成と結晶組成とが一致し、結晶全体にわたって均一組成の結晶を育成することが出来る組成であるため、現在、各種用途に製造、使用されている結晶は全てcongルエント組成の結晶である。特に、工業的な面から安価で大口径のLT結晶を供給するためには、精密に管理されたcongルエント組成融液から育成することが重要であるため、LT単結晶のcongルエント組成は結晶育成の全行程に応じて $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=48.30\sim48.53$ の間で精密に決められている。(例えば宮沢信太郎 著 光学結晶、培風館 261～275ページに詳細な解説がされている。) 育成されたcongルエントLT単結晶は多分域状態であるため、育成後、結晶をキュリー温度以上に保ち電界印加徐冷法により単一分域化処理を施す。この後、結晶はウエハ状またはブロック状に加工され表面弾性波素子や光学素子の基板として大量に用いられている。congルエント組成のLT単結晶は、このように比較的安価で大型の結晶が容易に入手できることに加えて優れた電気機械結合係数をもつことから、現在、ビデオや携帯電話などの周波数フィルタ基板材料として広く実用化されている。

【0003】 また、LT単結晶は優れた電気光学効果や非線形光学効果を持ち、高純度の結晶はニオブ酸リチウム単結晶 ( $\text{LiNbO}_3$ ) (以下LNと略記する) よりもフォトリフラクティブ現象が起きにくく、強いレーザー光を照射しても安定であることから、SHG素子や光変調素子など種々の光学素子応用も研究されている。また、LN単結晶と同様に、LT単結晶は鉄などの不純物を添加することで光誘起屈折率変化が増大するフォトリフラクティブ材料としても古くから知られた材料である。フォトリフラクティブ材料としてとしてLT、LN単結晶以外にはニオブ酸カリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、ケイ酸ビスマス、ガリウムヒ素単結晶等が良く知られている。フォトリフラクティブ効果の特徴は、数mW程度の低パワーのレーザー光で大きな非線形屈折率変化が得られること、光吸収が小さいために相互作用長を大きくとれること、可視から近赤外光領域に非共鳴的に感度があること、非局所的屈折率変化であることなど他の非線形光学材料にはないユニークな種々の性質を持つことにある。そこで、これらの特徴を利用した光増幅、外部ポンプ光の不要な自己励起型位相共役鏡、画像光演算、多重記録ホログラフデジタルメモリーなどへの応用が研究、開発されている。

50 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年レーザー光技術の進展によりその応用波長範囲も拡大し、特に最近では、紫外光域での種々の光素子が盛んに研究開発されている。紫外から可視光域での非線形光学単結晶を用いた光素子としては、例えば、フォトリフラクティブ効果を利用してレーザーの位相歪を補償することのできる位相共役鏡や、紫外から青色レーザーを発生できるSHG素子などが着目されている。しかしながら、これまで紫外から青色可視光域の短波長域のレーザーの位相共役鏡は実現されておらず、また、青色SHG素子もさらなる短波長化が必要とされているがコンパクトな紫外SHGレーザは実現されていなかった。

【0005】従来、鉄などの不純物を添加したコングルエント組成のLT結晶はLN単結晶と類似のフォトリフラクティブ特性を示すことが知られていたが、LN単結晶に比べるとフォトリフラクティブ感度が小さく、その応答速度も非常に遅いという問題があった。そこで、不純物を多量に添加することでフォトリフラクティブ感度を向上させていたが、不純物添加量を増やすと材料の光吸収が増加するため使用光に対する透過特性が劣下してしまうため、位相型三次元ホログラム素子等、光学応用には使用出来なかった。また、従来のコングルエント組成LT単結晶は $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4930~0.4853であるため、数%のLi欠損や酸素欠損などが含まれており、これは通常添加する不純物元素の量より1桁以上大きなものであった。さらに、結晶製造の観点からみても、不純物を多量に添加した場合には、不純物の偏析により濃度が一樣な結晶育成は難しく、不純物を添加したLN単結晶には光散乱の原因となるマクロな結晶欠陥が多く含まれ光学素子としては十分な品質のものが得られていなかった。

【0006】一方、不純物を添加しないコングルエント組成のLT単結晶は、フォトリフラクティブ感度が極端に低すぎるため、フォトリフラクティブ応用には全く使えないという問題があった。この様にフォトリフラクティブ感度が小さいことを利用して紫外から青色SHG素子用基板としての応用も研究されているが、コングルエント組成のLT単結晶は基礎吸収端が約280nmであり紫外光域での透過特性は必ずしも十分ではなく、この光吸収によりSHG素子応用には難点があった。本発明は、レーザー光を利用した光計測制御、光情報処理、光加工技術、光フィルター等々の分野への応用に際して、紫外光域まで光透過特性に優れてかつフォトリフラクティブ効果を制御したLT単結晶、およびこれを用いたホログラム記録装置、位相共役鏡、波長変換素子を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく、基礎吸収端が280nm付近とフォトリフラクティブ結晶のなかでは最も短波長域にあるLT単結晶に

着目し、紫外から可視光域で透明で、かつフォトリフラクティブ効果がほとんど観測されない無添加のLT単結晶の特性改善に関して鋭意研究の結果、LT単結晶の結晶育成に際してLT単結晶の結晶組成を制御することにより、遷移金属を添加せずともフォトリフラクティブ効果が高く、しかも光散乱がなく透過特性に非常に優れたLT単結晶が得られることを知見、ここに本発明をなしたものである。すなわち、本発明は、基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、不純物を添加せずとも紫外光レーザーに対してフォトリフラクティブ効果による光回折機能を持つことを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を要旨とするものである。

【0008】また、他の発明は、不純物として鉄またはロジウムの遷移金属を添加したことで紫外から可視光域での光吸収とフォトリフラクティブ効果による光回折機能を増大させたことを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を要旨とするものである。さらに、他の発明は、タンタル酸リチウム単結晶を製造するに際し、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.40\sim0.60$ にKを添加した融液組成または、Kを添加せず $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.56\sim0.60$ の融液組成から、光学的均質性に優れたストイキオメトリ組成の結晶を1600℃以下の温度で育成することの特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のタンタル酸リチウム単結晶の製造方法を要旨とするものである。

【0009】さらに、他の発明は、レーザー光を用いて単結晶内にホログラム回折格子を書き込み光回折させる装置において、ストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする光回折装置を要旨とするものである。さらに、他の発明は、紫外から可視域のレーザー光の位相歪を補償する手段として、優れたフォトリフラクティブ特性を有するストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする位相共役鏡レーザー装置を要旨とするものである。さらに、他の発明は、レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二高調波を発生するSHG素子において、前記非線形光学単結晶として従来の紫外光域での透過率が十分ではないコングルエント組成ではなく、基礎吸収端が280nmより短く紫外から可視光域での光透過特性に優れたストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を基板に用いたことを特徴とするSHG素子を要旨とするものである。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のストイキオメトリ組成LT単結晶は、引き上げ法、TSSG法、またはフローティングゾーン法によって融体から成長させることによって

得られ、これまで知られている無機酸化物のフォトリフラクティブ結晶の中では、最も短い波長域まで光透過特性に優れている。さらに、本発明による $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のストイキオメトリ組成LT単結晶は従来のコングルエント組成よりも結晶中の不定比欠陥濃度が大幅に少なく、結晶の完全性も高く、光散乱も少ない。従って、本発明のストイキオメトリ組成LT単結晶を用いることにより紫外から可視短波長域で効率が高く優れた性能を有する波長変換素子を提供することが可能となる。

【0011】また、本発明に係るストイキオメトリ組成LT単結晶は、従来のコングルエント組成の単結晶に比べて、フォトリフラクティブ効果の感度と応答速度が格段に向上させることが可能であり、二波混合による大きな光回折が得られる。このため、小さな光強度で高速書き込みが可能で、しかもホログラムの記録時間が他のフォトリフラクティブ結晶に較べても長いという特徴を有し、画像光演算や多重記録ホログラフデジタルメモリーなどへの応用が可能である。さらに、本発明のストイキオメトリ組成LT単結晶を用いることにより紫外から可視光域のレーザー光の位相歪を補償する位相共役鏡を提供することが可能となる。特に、短波長の紫外光波の空間的な位相を実時間で反転させることにより位相歪を補償した光を辿ってきた経路に逆方向に伝搬させることができる位相共役鏡としては唯一のものである。次に本発明の実施例を示す。

【0012】（実施例1）市販の高純度 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ （それぞれ純度99.99%）の原料粉末を準備した。次にストイキオメトリ結晶を育成するための原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.40~60 : 0.60~0.40の割合で混合した原料に $\text{K}_2\text{CO}_3$ を2~10mol%添加して混合したものと、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を添加せずに $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.56~60 : 0.44~0.40のLi過剰に混合した原料を作成した。これらの種々の組成の原料を、それぞれ1100 $\text{cm}^2$ の静水圧でラバープレス成形し、それぞれを約1050℃の酸素中で焼結した。次に、単結晶育成に際して、得られた焼結原料を予めるつば内に充填し、次に坩堝を加熱して融液を作成した。ここで、坩堝としてイリジウム坩堝を用いた。種結晶はそれぞれx、y、z軸方位に切り出した3種類のLT単結晶を用いた。まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.5 : 0.5$ に $\text{K}_2\text{CO}_3$ を5mol%添加した組成の融液を用いて育成を試みた。育成前に融液を約20時間保持し、融液組成を均一化させるために育成に際して坩堝を0.2rpmの早さで種結晶と反対方向にゆっくり回転させた。育成条件は結晶回転速度を10rpm、引き上げ速度を0.1mm/hで一定とし、育成雰囲気は0.05%酸素を含む窒素中とした。約2週間の育成により直径約25mm、長さ約30mmの大きさのストイキオメトリ組成LT結晶を得た。ここで得られた単結晶の一部にクラックが存在する場合も見られたが、y軸方位の種結晶を用いて育成した場合にクラックは発生し

なかった。また、原料組成の範囲を $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.40~60 : 0.60~0.40で $\text{K}_2\text{CO}_3$ を2~10mol%添加してもので育成した場合には、同様の条件で育成することにより単結晶体が得られた。

【0013】次に、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を添加しない $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.58 : 0.42のLi成分過剰組成原料を用いて、原料連続供給二重つば法を用いてストイキオメトリ組成のLT単結晶育成を行った。二重坩堝法による単結晶育成に際して、得られたLi成分過剰原料を内側坩堝に、ストイキオメトリ組成原料を外側坩堝に予め充填し、次に坩堝を加熱して融液を作成した。二重坩堝法においては坩堝が二重構造となっており、内側坩堝の底に外側坩堝から内側坩堝に通じる穴を設けてある。さらに、内側坩堝の融液から育成される結晶成長重量をロードセルにより測定し、結晶化した成長量に見合った量のストイキオメトリ組成の原料粉末を外側坩堝に自動的に供給した。この方法により、外側から内側への原料の流れ込みにより、結晶を常に一定深さで一定組成を保った融液から育成できるため、均質組成の大型単結晶を育成することができた。ここで、育成に用いた坩堝はイリジウムでできており、外側つばは直径125mm高さ70mm、内側つばは直径85mm高さ90mmとした。この場合にも融液組成を均一化させるために育成に際して坩堝を0.2rpmの早さで種結晶と反対方向にゆっくり回転させた。育成条件は結晶回転速度を10rpm、引き上げ速度は0.5mm/hで一定とし、育成雰囲気は0.05%酸素を含む窒素中とした。約1週間の育成により直径約50mm、長さ約70mmの大きさのストイキオメトリ組成LT結晶を得た。ここで、原料組成が $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.056~0.60の範囲から育成した場合には、同様の条件で育成することにより容易に単結晶体が得られた。

【0014】上記のいずれの方法によっても得られたストイキメトリ組成LT結晶はきれいな無色透明であった。特に、育成雰囲気は酸素を含まない還元雰囲気中とした場合でも結晶の色は無色透明で、0.05%酸素を含む窒素中で育成したものと大差なかった。育成雰囲気によらず無色透明で透過特性に優れた結晶が育成できることは本発明によってもはじめて得られたストイキメトリ組成LT結晶の大きな特徴と言える。これは従来のコングルエント組成結晶の場合とは大きく異なっていた。従来のコングルエント組成LT結晶では育成雰囲気を酸素を含まない還元雰囲気中とした場合、結晶は真っ黒に着色することがあった。これは従来のコングルエント組成LT結晶では $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4830~0.4853と定比組成からはずれているため、育成雰囲気により酸素欠損が導入されやすく結晶の透明性、すなわち透過率が悪くなるものと考えられる。得られたアズグロウ結晶の内部の分域状態は多分域状態であるため、この結晶をキュリー温度以上の温度に加熱した後、結晶のZ軸方向から約5~10V/cmの電圧を印加し、室温まで冷却

することで単一分域化した。単一分域化されたLT単結晶から大きさがブロック状試料を切り出し、メカノケミカル研磨により表面研磨を行った。試料の光学的均質性をマッハツエンダー干渉法により評価したところ、マクロな欠陥や光学的に不均一な部分は見られず、試料内の屈折率変化は $1 \times 10^{-5}$ 以下が得られ光学的均質性に優れていることが確認された。ここで得られたLT単結晶の組成は示唆熱分析法により求めたキュリー温度から評価した。前記原料組成から得られたそれぞれのLT単結晶のキュリー温度は約665~670℃の範囲にあり、この温度は、ストイキオメトリ組成に調合し1500℃で焼結した試料のキュリー温度と一致していた。従来のコングルエント組成から育成したコングルエント組成LT単結晶のキュリー温度の600~603℃に比べてはるかに高温にあり、本発明の方法によりストイキオメトリ組成のLT単結晶が育成出来ることがわかる。また、キュリー温度の測定と同時に化学分析も行い結晶の組成を評価したところ、ストイキオメトリ結晶は $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50の組成範囲内にあることがわかった。一方、同様の方法で求めたコングルエント結晶の組成は、従来の報告値とよく一致した $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4830~0.4850が得られた。さらに、ここで得られた一本の結晶から切り出した試料のキュリー温度は試料の切り出し位置に依らず測定誤差内で一定で、結晶組成の均質性は極めて良いことも確認された。

【0015】（実施例2）本発明で育成された $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のストイキオメトリ組成LT結晶の光透過率を紫外から可視光域で感度の高い分光光度計で測定した。図1に示すように、ストイキオメトリ組成LT単結晶の基礎吸収端は従来の $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495~0.50のコングルエント組成LT単結晶の基礎吸収端の280nmより短波長側にあることがわかった。さらに、紫外から青色可視領域にわたってストイキオメトリ組成LT単結晶は従来のコングルエント組成LT単結晶に比べて高い透過率を示し、特に紫外光域でより透明性に優れていることがわかった。次に、試料内部の光学的散乱をレーザートモグラフィ装置により観察したところ、ストイキオメトリ組成LT単結晶では従来のコングルエント組成LT単結晶に比べて光散乱が低減しており、これは結晶完全性が向上したことに起因しているものと考えられる。

【0016】さらに、本発明で育成されたストイキオメトリ組成LT結晶の、二光波混合実験における回折効率からフォトリフラクティブ特性を評価した。二光波混合実験では、それぞれポンプ光とプローブ光と呼ぶ二つのコヒーレントな光波を光誘起屈折性結晶であるLT単結晶内で交わらせ、複数の干渉縞を形成させた。この干渉縞の空間的な強度変化に対応した空間電場が形成され、その結果として、結晶中に屈折率格子が形成されるが、屈折率格子の位相は干渉縞に対して $\pi/2$ だけ推移してい

るため、光誘起屈折性結晶を通過したプローブ透過光は同位相のため光強度の回折を受け、ポンプ透過光は逆位相となるから光強度の減衰を受ける。その結果、二波混合によるポンプ光からプローブ光へのエネルギーが移動し、プローブ光の光回折が観察され、二波混合の前後のプローブ光強度の比から回折効率を求めた。ここでは、ポンプ光およびプローブ光としてNd:YAGレーザーの二倍波である波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光を用いた。実験に於いては、ビーム直径はそれぞれ1mm、ポンプ光とプローブ光の光強度比を100:1で一定とした。また、このときの二波の交差角度は、約16°とした。

【0017】無添加のストイキオメトリ組成LT単結晶と無添加のコングルエント組成LT結晶について、波長532nmと363.8nmでの二光波混合実験における回折効率と応答時間を比較した実験結果の一例を表1の一部に示した。コングルエント組成LT単結晶では波長532nmの緑色レーザー光と波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光の両方に対し光回折は見れず、使用したレーザー光強度ではフォトリフラクティブ効果は全く得られないことを意味している。一方、ストイキオメトリ組成LT単結晶では、波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外光の両方に対してフォトリフラクティブ効果によるポンプ光の回折が観測された。これらの結果から特に紫外から青色可視光の短波長領域でのフォトリフラクティブ材料として本発明によるストイキオメトリ組成LT単結晶が優れた特性を有していることがはじめて明らかにされた。

【0018】（実施例3）市販の高純度 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ （それぞれ純度99.99%）の原料粉末を準備し、これに酸化鉄および酸化ロジウムを5~500ppmの範囲で添加した原料も準備した。実施例1で記述した方法と同様の育成方法で、Y軸方位に直径約30mm長さ約40mmでクラックのない茶色に着色した鉄またはロジウム添加のストイキオメトリ組成のLT結晶を得た。得られた結晶を単一分域化した後、大きさが10mm x 10mmで厚みが2mmのYカット試料を作成した。試料の光透過率を紫外から可視光域で感度の高い分光光度計で測定した。鉄またはロジウムを添加したLT単結晶では紫外から可視光領域で吸収が増大し、結晶の熱処理状態にも依存するが添加結晶では波長が300~550nmの領域で光吸収係数は1より大きくなるが見られた。さらに、上記LT結晶の、二光波混合実験における回折効率からフォトリフラクティブ特性を評価した。レーザーとしては波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光を用いた。表1は、添加したストイキオメトリ組成LT単結晶について、二光波混合実験で得られた回折効率と応答速度の結果の一例を種々の他組成結晶の結果と比較して示したものである。鉄、ロジウムを添加したストイキオメトリ組成LT単結晶は、いずれも無添加のストイキオメトリ組成LT単結晶に比べて回折効率と応答速度が向

上することがわかった。また、鉄、ロジウムを添加した  
 ストイキオメトリ組成LT単結晶は、congulant組成  
 成に同様の不純物を添加した結晶に比べると大幅な回折  
 効率と応答速度の向上が見られた。2波混合による各種

| 結晶                    | 特性 | 回折効率<br>波長 363.8nm | 応答時間<br>波長 363.8nm | 回折効率<br>波長 532nm | 応答時間<br>波長 532nm |
|-----------------------|----|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| 無添加<br>congulant LT   |    | 1%<br>(回折なし)       | なし                 | 1%<br>(回折なし)     | なし               |
| 無添加<br>ストイキオメトリ LT    |    | 48%                | 30 秒               | 46%              | 1 分              |
| Fe 添加<br>congulant LT |    | 19%                | 18 分               | 37%              | 22 分             |
| Rh 添加<br>congulant LT |    | 18%                | 15 分               | 39%              | 20 分             |
| Fe 添加<br>ストイキオメトリ LT  |    | 54%                | 19 秒               | 55%              | 32 秒             |
| Rh 添加<br>ストイキオメトリ LT  |    | 65%                | 6 秒                | 53%              | 19 秒             |

【0020】（実施例4）次に紫外および可視光のレー  
 ザー光を用いて単結晶内に三次元ホログラムを書き込む  
 光レーザ装置を試作した。装置の構成略図を図2に示  
 す。この装置は本発明のホログラム回折効率の高いスト  
 イキオメトリ組成LT単結晶を用いた角度多重方式による  
 体積型ホログラムメモリー装置である。デジタルの画像  
 入力データは空間光変調器12上に図形として展開され  
 る。次にこれをレーザー光で読み出し、ホログラムの物  
 体波11とした。これにほぼ直角に参照波18を入射  
 し、干渉縞を記録媒質であるLT単結晶14中に書き込ん  
 だ。ここで、LT結晶14は、結晶のc軸が干渉縞の方向  
 に直行させるように配置され、高精度に回転させること  
 が可能なステージ16上に載せた。結晶サイズは $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$   
 である。結晶を少しずつ変えながら、ブラック回折の  
 選択性を利用し約100枚のデータを多重記録した。これ  
 らのデータは参照波18により再生され、二次元の光検  
 出器17により電気信号に変換した。ここでのホログラム  
 記録の特徴は、屈折率が変化する位相型ホログラムで  
 あるため高い回折効率が期待されることと、現像処理を  
 必要とせず干渉縞を照射するだけで回折格子を書き込む  
 ことができ、更にこの一度書き込まれたホログラムは長  
 時間保持できることである。ホログラムの保持時間は温  
 度などの環境条件に依存するが、ストイキオメトリ組成  
 のLT単結晶は、従来まで通常用いられてきたLN単結晶よ  
 りもさらに長時間で数カ月以上に亘りデータを保持でき  
 ることから優れた記録装置となることがわかった。

【0021】（実施例5）次にストイキオメトリ組成LT  
 単結晶を用いて、水冷の連続発振Arガスレーザーの波長  
 363.8nmの紫外光の位相共役鏡の実験を行った。実験の  
 外略図を図3に示す。この装置は本発明の大きなフォ  
 トリフラクティブ効果を有する単結晶を用いた自己ポン  
 プ型位相共役鏡装置である。水平に偏光したレーザー光1  
 を入力画像フィルム2を通過し、位相歪を与えるすりガ  
 ラス板を通過させた後に、本発明のLT単結晶に入射させ  
 る。結晶から発生した位相共役光をビームスプリッタ3

LT単結晶の回折効率と応答時間の比較を表1にまとめ  
 て示す。

【0019】

【表1】

で分離し、入力画像フィルム2までの距離と等しい距離  
 に観察面5を置くと、位相共役鏡により完全に位相歪6  
 が補償された画像が観察される。この様に本発明によれ  
 ば、これまで他のフォトリフラクティブ結晶ではできな  
 かった紫外光などの短波長に対する位相共役鏡の実現が  
 可能である。

【0022】（実施例6）次に本発明により得られたス  
 トイキオメトリ組成LT単結晶を、レーザー光源からの出  
 射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二  
 高調波を発生するSHG素子の基板に用い、分極反転格子  
 を形成し疑似位相整合するSHG素子を試作した。波長684  
 nmの半導体レーザーをLT単結晶の端面にレンズ結合で入射  
 した。基板の分極反転周期を約1.7nmとし、1次の疑似位  
 相整合による波長342nmの紫外SH光を発生させたとこ  
 ろ、紫外から可視光域での光透過特性に優れたストイキ  
 オメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を基板に用いて  
 いるため、従来に比べて効率の高いSHG素子が得られ  
 た。

【0023】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、本発明によれ  
 ば、LT単結晶の組成を $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が  
 0.495~0.50のストイキオメトリ組成に制御することに  
 より結晶的にも均質かつ高品質で、特に紫外光域での透  
 過特性も高く、レーザー装置で要求されるに十分な回折  
 効率が得られるLT単結晶が得られる。この特性を利用す  
 ることにより、ストイキオメトリ組成LT単結晶を用い  
 て、記憶容量が大きく、かつ保持時間の長い三次元ホロ  
 グラム光記録装置や紫外から可視領域の位相共役鏡レー  
 ザー装置を提供することが可能である。また、これらの  
 ことから、フォトリフラクティブ特性を制御したストイ  
 キオメトリ組成LT単結晶は光応用技術に広く活用され得  
 る。

【図面の簡単な説明】

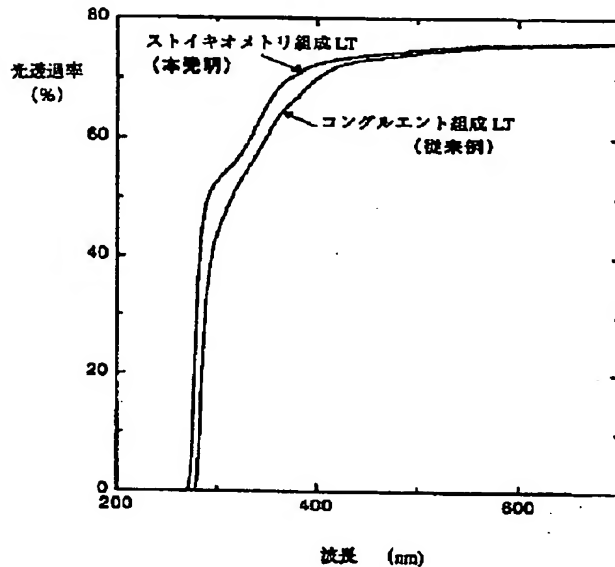
【図1】ストイキオメトリ組成とcongulant組成LT  
 単結晶の波長に対する光透過率特性。

【図2】単結晶内に三次元ホログラムを書き込む光レーザ装置の概略構成図。

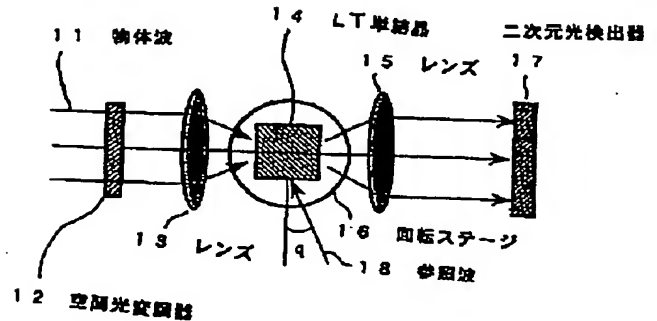
【図3】LT単結晶を用いた位相共役鏡レーザ装置の概略図である。

【表4】二波混合により求めた各種LT単結晶の回折効率および応答時間の比較。

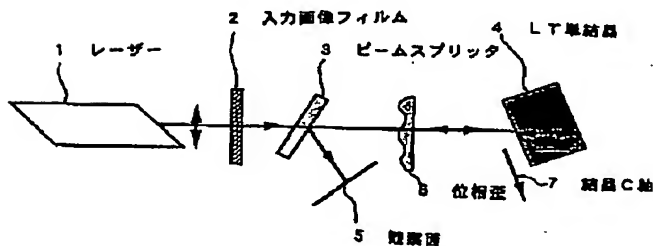
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 保典  
茨城県つくば市並木1丁目1番地科学技術  
庁無機材質研究所

(72)発明者 北村 健二  
茨城県つくば市並木1丁目1番地科学技術  
庁無機材質研究所